

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年4月8日 (08.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/030139 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 14/00, H01L 31/04, H01B 1/12
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012115
(22) 国際出願日: 2003年9月22日 (22.09.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2002-279855 2002年9月25日 (25.09.2002) JP
特願2002-279884 2002年9月25日 (25.09.2002) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): シャープ株式会社 (SHARP CORPORATION) [JP/JP]; 〒545-8522 大阪府 大阪市 阿倍野区長池町2番2号

Osaka (JP). 第一工業製薬株式会社 (DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.) [JP/JP]; 〒600-8873 京都府 京都市 下京区西七条東久保町5番地 Kyoto (JP).

- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 古宮 良一 (KOMIYA, Ryoichi) [JP/JP]; 〒639-0225 奈良県 香芝市 瓦口2189-502 Nara (JP). 山中 良亮 (YAMANAKA, Ryohsuke) [JP/JP]; 〒637-0014 奈良県 五條市 住川町91-300 Nara (JP). 韓 礼元 (HAN, Liyuan) [CN/JP]; 〒635-0833 奈良県 北葛城郡 広陵町馬見南1-10-38 Nara (JP). 見立 武仁 (MITATE, Takehito) [JP/JP]; 〒635-0075 奈良県 大和高田市 野口65-4 Nara (JP). 石古 恵理子 (ISHIKO, Eriko) [JP/JP]; 〒615-8018 京都府 京都市 西京区桂徳大寺町90-2-206 Kyoto (JP). 河野 通

[続葉有]

(54) Title: DYE-SENSITIZED SOLAR CELL

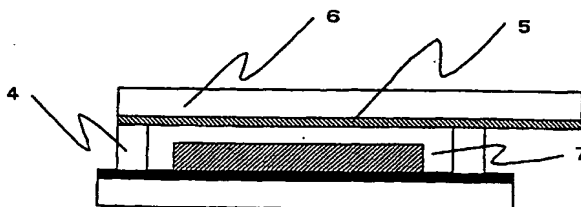
(54) 発明の名称: 色素増感型太陽電池



(a)



(b)



(c)

(57) Abstract: As an electrolyte of dye-sensitized solar cell, use is made of a network structure produced by crosslinking of compound A having at least one isocyanate group and compound B having at least one amino group or compound C having at least one carboxyl group and/or hydroxyl group wherein a molten salt is contained and wherein at least one of the compounds A to C is one having a polymeric structure of 500 to 100,000 molecular weight, the polymeric structure partially or wholly comprised of one, or two or more members selected from the group consisting of polyethers, polyesters, polycaprolactones, polysiloxanes, polyvinylpyrrolidones, polycarbonates and polyphosphazenes. Not only improvement of long-term stability of safety and performance but also simplification of production process can be attained by the employment of the above structure.

[続葉有]



之 (KONO, Michiyuki) [JP/JP]; 〒572-0082 大阪府 寝屋川市 香里本通町 1 4-1 Osaka (JP).

(74) 代理人: 薦田 瑋子, 外 (TSUTADA, Akiko et al.); 〒541-0051 大阪府 大阪市 中央区備後町 1 丁目 7 番 10 号 ニッセイ備後町ビル 9 階 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

色素増感型太陽電池の電解質として、少なくとも一種類のイソシアネート基を有する化合物 A と、少なくとも一種類の網の基を有する化合物 B あるいは少なくとも一種類のカルボキシル基及び／又はヒドロキシル基を有する化合物 C とを架橋してなる網目状構造体に、熔融塩を含み、化合物 A 乃至 C の少なくとも一種類が分子量 500 ～ 100,000 の高分子構造を有し、その高分子構造の一部又は全体がポリエーテル、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリシロキサン、ポリビニルピロリドン、ポリカーボネート、及びポリフォスファゼンからなる群から選択された一種類または 2 種類以上であるものを用いる。当該構成を採用することにより、安全性と性能の長期安定性の改善を図るとともに、製造工程上の簡略化を図ることができる。

明 細 書

色素増感型太陽電池

技術分野

本発明は色素増感型太陽電池に関するものであり、詳しくは特定の構造を有する化合物を架橋させてなる網目構造体に熔融塩を含有させた電解質を使用する色素増感型太陽電池に関する。

背景技術

色素増感型太陽電池は、有機系太陽電池の中で高変換効率を示すため、広く注目されている。この色素増感型太陽電池で用いられている光電変換材料からなる半導体層としては、半導体表面に可視光領域に吸収を持つ分光増感色素を吸着させたものが用いられている。

例えば、特許第2664194号公報には、遷移金属錯体からなる分光増感色素を半導体層の表面に吸着させた金属酸化物半導体層を用いた色素増感型太陽電池が記載されている。

また、特公平8-15097号公報には、金属イオンをドーピングした酸化チタン半導体層の表面に、遷移金属錯体などの分光増感色素層を有する色素増感型太陽電池が記載されている。さらに、特開平7-249790号公報には、半導体層の表面に分光増感剤のエタノール溶液を加熱還流させることにより得られる光電変換材料用半導体層を用いた色素増感型太陽電池が記載されている。

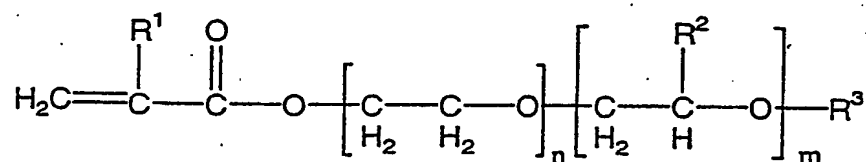
一般的な電解液を使用した色素増感型太陽電池の作製工程について、図1に基づき説明する。

図1は、従来の色素増感型太陽電池の構造を示す模式断面図である。

まず、透明支持体 1 1 の表面に透明導電体膜 1 2 を形成し、その上に酸化チタンなどの多孔性半導体層 1 3 を形成して、この多孔性半導体層 1 3 に色素を吸着させる。次に、対極 1 5 に白金膜 1 6 などの触媒をコーティングし、多孔性半導体層 1 3 と白金膜 1 6 とが相対向するように透明支持体 1 1 と対極 1 5 とを重ね合わせる。さらに、透明支持体 1 1 と対極 1 5 の側面をエポキシ樹脂 1 7 など封止し、その間に酸化還元対を含む電解液を注入して電解液層 1 4 とすることにより、色素増感型太陽電池が作製される。ここで、酸化還元対とは 2 種類以上の物質を混合することにより生成し、酸化還元反応により電荷の移動を行うものであり、例えばヨウ素とヨウ素化合物を溶媒に溶解させることによって生成するものである。

しかしながら、上記のような従来の色素増感型太陽電池では、電解液層 1 4 からの液漏れが生じるおそれがあるという問題があり、これを解決するものとして、特開平 8 - 2 3 6 1 6 5 号公報、特開平 9 - 2 7 3 5 2 号公報等には、電解液層を固体化した色素増感型太陽電池が開示されている。電解液層の固体化方法としては、次の方法が知られている。

まず、一般式 (1) ;



(式中、 R^1 、 R^2 は、水素原子又はメチル基であり、 R^3 は水素原子あるいは炭素数 1 以上の低級アルキル基である。 n は 1 以上の整数であり、 m は 0 以上の整数であって、 m/n は 0 ~ 5 の範囲である。)

で表されるモノマーを、エチレングリコールに溶解して得られたモノマー溶液にヨウ素化合物 (ヨウ化リチウムなど) を溶解させ、多孔性半導体層に含浸させた後、紫外線もしくは熱により重合させて高分子化合物

を製造する。その後、ヨウ素を昇華させることによりドーブを行うことで固体化された電解液層が形成される。この電解質に用いられる酸化還元対の他の構成物質の例としては、アルキルアンモニウムヨーダイド、ピリジニウムヨーダイドなどの4級アンモニウムのヨウ素塩が挙げられている。

また、特開2000-306605号公報にも、リチウムイオン電池や太陽電池等に用いられる高分子固体電解質が開示されている。これは分子構造に、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、及びカーボネート結合のうちのいずれかを有し、さらに分子中に少なくとも1つのマレイミド基を有する（ポリ）アルキレンオキシド誘導体を、紫外線等の活性エネルギー線を照射することによりラジカル重合で架橋させたものである。

また、上記と同様の酸化還元対を使用するものとしては、特開2002-63813号公報に、特定構造を有するエーテル化合物と、ネットワーク構造を形成する化合物とから形成されるゲル電解質が開示されている。上記エーテル化合物は低分子量で25℃で液体であることが望ましいとされており、このエーテル化合物と架橋型高分子化合物との配合割合が重量比で100:1~50とされていることから分かるように、ゲル電解質中で溶媒として存在するものである。一方、ネットワーク構造を形成する化合物は、架橋前の分子量が $10^4 \sim 10^7$ であり、水酸基、アミノ基等の反応性基を有するものである。

また、特開2000-228234号公報には、エチレン性不飽和基を有する化合物から誘導される繰り返し単位を骨格とし、水酸基および／またはカルボキシル基を有する高分子がイソシアネート基と反応して得られる生成物を含有するゲル電解質を用いた光電変換素子が開示されている。

さらに、特開 2 0 0 0 - 3 2 3 1 9 0 号公報には、側鎖末端に窒素含有複素環を有する高分子化合物と求電子剤との反応により得られる架橋重合体を含む電解質を用いた光電変換素子及び電気化学電池が開示されている。

しかしながら、上記特開平 8 - 2 3 6 1 6 5 号公報、特開平 9 - 2 7 3 5 2 号公報、及び特開 2 0 0 0 - 3 0 6 6 0 5 号公報に挙げられた、ポリエーテル系モノマーの架橋体を用いた光電変換素子では、モノマー架橋をラジカル重合で行うため、色素増感型太陽電池に用いるヨウ素が架橋前のモノマーに存在すると重合を阻害するという問題があった。また、重合させたあとにヨウ素を注入しているため、電解質中のヨウ素濃度の定量化が困難であった。

また、特開 2 0 0 2 - 6 3 8 1 3 号のゲル電解質は、低分子量で未架橋のエーテル化合物を溶媒として含むものであり、このエーテル化合物は低沸点溶媒と比較して揮発性は低いものの、伝導度が低いため、使用量が多いとゲル電解質の伝導度が低下するという問題がある。また、ネットワーク構造を形成する化合物には、非常に高分子量のものまで含まれており、例えば実施例に挙げられているポリエーテルは分子量 1 0 0 万以上であるが、このように高分子量の材料であると、架橋前の前駆体溶液が TiO_2 等の半導体層に対して行き渡り難く、その表面を均一に被服するのが困難であるという問題がある。

また、特開 2 0 0 0 - 2 2 8 2 3 4 号公報のものは、変換効率が十分ではない。

さらに、特開 2 0 0 0 - 3 2 3 1 9 0 号公報の電解質は、窒素含有複素環の窒素原子が求電子剤によりアルキル化又は 4 級化されてイオン結合により架橋したものであり、イオン結合は化学結合と比較して結合力が弱いため、熱や光などの影響により性質が変化するという問題を有す

る。

本発明は上記従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、架橋に化学結合を用いているため架橋後の電解質の劣化が少なく、液漏れの問題のない高分子電解質を用いた色素増感型太陽電池であって、ヨウ素等が架橋前のモノマーに存在していても重合及び架橋反応が進むモノマーを使用することにより、ゲル電解質組成の制御が容易で、製造の際の作業工程が簡略化され、かつ変換効率に優れた、色素増感型太陽電池を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明の色素増感型太陽電池は、透明基板と、この透明基板の表面に形成された透明導電膜と、この透明導電膜と相対向する位置に設けられた導電性基板とを有し、前記透明導電膜と導電性基板との間に、色素を吸着した多孔性半導体層と電解質とを有する色素増感型太陽電池であって、上記の課題を解決するために、電解質が、少なくとも一種類のイソシアネート基を有する化合物Aと、少なくとも一種類のアミノ基を有する化合物Bとを架橋してなる網目構造体に、熔融塩を含むものとする。

上記において、電解質を構成する化合物A及び化合物Bのうちの少なくとも一種類として、分子量500～100,000の高分子構造を有するものを用いることができる。その場合において、化合物A及び化合物Bの高分子構造の一部又は全部が、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリシロキサン、ポリオレフィン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリカーボネート、及びポリフォスファゼンからなる群から選択された一種類又は二種類以上であることが好ましい。

本発明の色素増感型太陽電池は、あるいは、上記電解質が、少なくとも一種類のイソシアネート基を有する化合物Aと、少なくとも一種類の

カルボキシル基及び／又はヒドロキシル基を有する化合物Cとを架橋してなる網目構造体に、熔融塩を含み、電解質を構成する化合物A及び化合物Cのうちの少なくとも一種類が分子量500～100,000の高分子構造を有し、その高分子構造の一部又は全体がポリエーテル、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリシロキサン、ポリビニルピロリドン、ポリカーボネート、及びポリフォスファゼンからなる群から選択された一種類又は二種類以上であるものとする。

上記熔融塩は、好ましくは、室温より低い融点を有する塩及び／又は室温で液体状態を有する塩である。

熔融塩としては、酸化還元対の生成に関与するものを用いることができる。

熔融塩としては、4級窒素及び／又は3級硫黄を有するものを用いることができる。4級窒素とは4配位窒素原子、3級硫黄とは3配位硫黄原子のことである。より具体的には、アンモニウム、スルホニウム、複素環式化合物及びその誘導体からなる群から選択された一種類又は二種類以上をカチオンとして有するものを用いることができる。複素環式化合物としては、ピリジニウム、イミダゾリウム、ピペリジニウム、及びピラゾリウムが使用可能である。また、アニオンとしては、ヨウ化物イオンを有するものを用いることができる。

図面の簡単な説明

図1は、従来の色素増感型太陽電池の要部の層構成を示す断面概略図である。

図2は、本発明における高分子電解質を用いた色素増感型太陽電池の、作製手順を追った断面概略図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明に用いられるイソシアネート基を有する化合物Aは、一分子中に一つ以上のイソシアネート基を持っている化合物であればよい。具体的には(A1)トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどの芳香族イソシアネート、(A2)ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネート、(A3)イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート等の脂環族イソシアネートが挙げられ、(A1)～(A3)の2量体、3量体などの多量体および変性体であってもよい。

また、(A4)低分子アルコールと芳香族イソシアネート、脂肪族イソシアネート、脂環族イソシアネートのアダクト体、(A5)高分子構造を有する化合物と上記の具体例のイソシアネートをあらかじめ付加反応させた化合物で、イソシアネート基を一つ以上有する分子量500～100,000のプレポリマーなども挙げられる。

ここで、高分子構造を有する化合物とは、イソシアネート基と反応性のある官能基、好ましくは活性水素基を一つ以上有する化合物である。

高分子構造は、その一部又は全体が、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリヘキサメチレンカーボネート、ポリシロキサン、ポリオレフィン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリスチレン、ポリビニルピリジン、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルイソブチルエーテル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸アルキルエステル、ポリメタクリル酸アルキルエステル、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンシアニド、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポ

リビニルピロリドン、ポリビニルカルバゾール、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリベンズイミダゾール、ポリアミン、ポリイミン、ポリスルフィド、ポリフォスファゼン、又は天然高分子から構成されることが好ましい。

その中でも特に、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリシロキサン、ポリオレフィン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリカーボネート、ポリフォスファゼンを有するものが望ましい。

また、活性水素基の例としては、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-SH$ 基、 $-NH$ 基、 $-NH_2$ 基、 $-CONH_2$ 基、 $-NHCONH-$ 基、 $-NHCOO-$ 基、 $Na^+[CH(COOC_2H_5)]$ 基、 $-CH_2NO_2$ 基、 $-OOH$ 基、 $-SiOH$ 基、 $-B(OH)_2$ 基、 $-PH_3$ 基などが挙げられ、そのなかでも $-OH$ 基が好ましい。

イソシアネート基を有する化合物Aとしては、上記した化合物より二種類以上を組み合わせて用いることもできる。

一方、化合物Bは、一分子中に一つ以上のアミノ基を有する化合物であればよく、例としては、エチレンジアミン、トリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、ジエチレントリアミンなどのアミンなどが挙げられる。またアミノ基と共に他の活性水素基を有する化合物の例として、グリシン、アラニンなどのアミノ酸、エタノールアミン、スクシンアミド酸などが挙げられる。

化合物Bとしては、一分子中に一つ以上のアミノ基を有する分子量500～100,000の高分子構造を有する化合物も使用可能である。

高分子構造は、その一部又は全体が、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリヘキサメチレンカーボネート、ポリシロキサ

ン、ポリオレフィン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリスチレン、ポリビニルピリジン、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルイソブチルエーテル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸アルキルエステル、ポリメタクリル酸アルキルエステル、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンシアニド、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルカルバゾール、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリベンズイミダゾール、ポリアミン、ポリイミン、ポリスルフィド、ポリフォスファゼン、又は天然高分子から構成されることが好ましい。

その中でも特に、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリシロキサン、ポリオレフィン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリカーボネート又はポリフォスファゼンを有するものが望ましい。

化合物 B としては、これらの化合物より 2 種類以上組み合わせて用いることもできる。

次に、化合物 C は、一分子中に一つ以上のカルボキシル基及び／又はヒドロキシル基を有する化合物である。

カルボキシル基を有する化合物の具体例としては、ヘキサン酸、アジピン酸、フタル酸、アゼライン酸などのカルボン酸、ヒドロキシル基を有する化合物の具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ショ糖などのアルコールが挙げられる。

化合物 C は、あるいは、カルボキシル基及び／又はヒドロキシル基を一分子中に一つ以上有する、分子量 500 ~ 100,000 の高分子構造を有する化合物であってもよい。

高分子構造は、その一部又は全体が、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリヘキサメチレンカーボネート、ポリシロキサン、ポリイソブレン、ポリスチレン、ポリビニルピリジン、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルイソブチルエーテル、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンシアニド、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルカルバゾール、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリベンズイミダゾール、ポリアミン、ポリイミン、ポリスルフィド、又はポリフォスファゼンから構成されることが好ましい。

その中でも特に、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリシロキサン、ポリビニルピロリドン、ポリカーボネート又はポリフォスファゼンを有するものが望ましい。

化合物Cとしては、これらの化合物より2種類以上組み合わせて用いることもできる。

上記化合物Aと化合物Bとの組み合わせでは化合物Aのイソシアネート基と化合物Bのアミノ基とが反応し、化合物Aと化合物Cとの組み合わせでは化合物Aのイソシアネート基と化合物Cのカルボキシル基及び／又はヒドロキシル基とが反応することにより、それぞれ架橋して網目構造体を形成する。

上記化合物Aと化合物B、あるいは化合物Aと化合物Cとの混合比は、化合物Aと化合物B又はCとの組み合わせによって異なり、また高分子の架橋性や色素増感型太陽電池に求められる性能などにより適宜決定することができる。

次に、本発明で用いる溶融塩とは、溶媒を含まず、イオンのみから構成される液体状態の塩である。溶融塩は、Inorg. Chem. 1996, 35,

1168-1178, Electrochemistry. 2002. 2, 130-136、特表平 9 - 5 0 7 3 3 4 号公報、特開平 8 - 2 5 9 5 4 3 号公報などの文献や公報で公知の、電池や太陽電池などにおいて一般に使用することができるものであればよく、特に限定されないが、室温（25℃）より低い融点を有する塩か、又は室温より高い融点を有していても、他の熔融塩や熔融塩以外の電解質塩と溶解させることにより室温で液体状態を有する塩であることが好ましい。熔融塩の構造の例としては、以下のものが挙げられる。

熔融塩のカチオンとしては、アンモニウム、イミダゾリウム、オキサゾリウム、チアゾリウム、ピペリジニウム、ピラゾリウム、イソオキサゾリウム、チアジアゾリウム、オキサジアゾリウム、トリアゾリウム、ピロリジニウム、ピリジニウム、ピリミジニウム、ピリダジニウム、ピラジニウム、トリアジニウム、ホスホニウム、スルホニウム、カルバゾリウム、インドリウムおよびその誘導体が好ましく、アンモニウム、イミダゾリウム、ピリジニウム、ピペリジニウム、ピラゾリウム、スルホニウムが特に好ましい。

アニオンとしては、 AlCl_4^- 、 Al_2Cl_7^- などの金属塩化物、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{F}(\text{HF})_n^-$ 、 CF_3COO^- などのフッ素含有物、 NO_3^- 、 CH_3COO^- 、 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COO}^-$ 、 $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$ 、 $\text{CH}_3\text{OSO}_2^-$ 、 CH_3SO_3^- 、 CH_3SO_2^- 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PO}_2^-$ などの非フッ素含有物、ヨウ素、臭素などのハロゲン化物が好ましく、ヨウ化物イオンが特に好ましい。

これら熔融塩の添加量は電解質の重量に対して50%以上が望ましい。

熔融塩は、各種文献や公報で公知の方法により合成することができる。4級アンモニウム塩を例に挙げると、第一段階として3級アミンにアルキル化剤としてアルキルハライドを用いてアミンの4級化を行い、第二段階としてハライドアニオンから目的のアニオンへイオン交換反応を行

う方法を用いることができる。あるいは、3級アミンを目的のアニオンを有する酸と反応させて一段階で目的の化合物を得る方法等がある。

本発明においては、上記化合物Aと化合物B又は化合物Aと化合物Cとが架橋してなる網目構造体と、この網目構造体に含有される熔融塩とから電解質が構成される。但し、熔融塩は酸化還元対の生成に関与する場合と酸化還元対の生成には関与しない場合とがあるので、関与しない場合は、酸化還元対を生成させるために上記熔融塩以外の電解質塩をさらに含有させる。しかし、関与する場合でも、熔融塩以外の電解質塩をさらに含有させてもよい。

網目構造体に含有させる熔融塩以外の電解質塩としては、これも一般に電池や太陽電池などにおいて使用されている電解質塩が特に限定なく使用可能であるが、好ましい例としては、 LiI 、 NaI 、 KI 、 CsI 、 CaI_2 などの金属ヨウ化物とヨウ素の組み合わせ、 LiBr 、 NaBr 、 KBr 、 CsBr 、 CaBr_2 などの金属臭化物と臭素の組み合わせ、フェロシアンとフェリシアン、フマル酸とコハク酸、キノンとヒドロキノン、ルテニウム(II)イオンとルテニウム(III)イオン、銅(II)イオンと銅(III)イオン、マンガン酸と過マンガン酸の各組み合わせが挙げられ、特に金属ヨウ化物とヨウ素の組み合わせが好ましい。

これら熔融塩以外の電解質塩を使用する場合のその濃度は、熔融塩または溶媒中で通常0.005～5モル/リットルの範囲であり、中でも、0.1～2.5モル/リットルの範囲が好ましい。

本発明においては、化合物A、化合物B又はC、熔融塩及びその他の塩等からなるモノマー溶液が、酸化チタン等の多孔性半導体に、より浸透し易くなるように、希釈剤として溶媒を用いてもよい。溶媒の例としては、ブチレンカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチ

ルカーボネート、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、アセトニトリル、ベンゾニトリル、γ-ブチロラクトン、スルホラン、メチルスルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、2-メチルテトラヒドロフラン、2, 5-ジメチルテトラヒドロフラン、3-メチルオキサゾリジン-2-オン、3-メトキシプロピオニトリルが挙げられる。これらの溶媒は1種類を用いても2種類以上を用いてもよい。これらの溶媒を使用する場合の使用量は、電解質の重量に対して50%以下が好ましい。

電解質には電池の性能をより向上させるために添加剤を加えてもよい。使用可能な添加剤としては、1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド、4-*t*-ブチルピリジン、2-*n*-プロピルピリジン等の複素環式化合物が挙げられる。添加量は電解質の重量に対して0.001~5%が好ましい。

太陽電池では、多孔性半導体中に、十分に電解質が注入されていなければ変換効率が悪くなる。このため、化合物A、化合物B又はC、熔融塩、その他の塩の混合溶液、又はこれらにさらに希釈溶媒を加えた混合溶液を多孔性半導体中に含浸させ、その後に架橋させることが好ましい。このときの化合物A、化合物B又はC、熔融塩、その他の塩及び希釈溶媒の混合の仕方は、それぞれの反応性の違いなどによりその順序などを適宜選択できる。

架橋方法は特に限定されないが、主として熱架橋法が適用される。架橋条件は化合物Aと化合物B又はCの種類および組み合わせ、または触媒の使用、不使用によって異なるのでそれぞれの系に適した条件を適宜選択すればよいが、架橋温度は0℃から170℃の範囲が好ましく、0℃から90℃の範囲が最も好ましい。

架橋の際には、触媒を用いてもよい。使用可能な触媒としては、一般

的にポリウレタンフォームを作製する際に用いられるような、有機金属触媒やアミン触媒が挙げられる。具体的には、有機金属触媒として、スタナスオクトエート、スタナスオレエート、ジブチルチンジラウレート、ジブチルチンジアセテート、テトラアルキルチタネート、アルキルチタネートダイマー、ポリヒドロキシチタンアルキレート、チタンアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナート、チタンオクチレングリコレート、チタンエチルアセトアセテート、チタンラクテート、チタントリエタノールアミネート、メチルシリルトリイソシアネート、テトライソシアネートシラン、テトラアルキルジルコニウム、ジルコニウムテトラアセチルアセテート、ジルコニウムトリブトキシアセチルアセテート、ジルコニウムジブトキシビス（アセチルアセトネート）、ジルコニウムトリブトキシエチルアセトアセテート、ジルコニウムブトキシアセチルアセトネートビス（エチルアセトアセテート）、酢酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウムなど、アミン触媒として、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、ピリジン、トリエチレンジアミン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-ブタンジアミンなどが挙げられる。

触媒の添加量は、化合物A、化合物B又はC、溶融塩等の塩、及び必要に応じて使用される希釈溶媒の混合溶液の重量に対して0. 0001～5%の範囲が好ましい。

多孔性半導体層を構成する多孔性半導体としては、酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化タングステン、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、硫化カドミウムなどの公知の半導体が挙げられる。これらの多孔性半導体は、2種類以上を混合して用いることもできる。これら

の中でも、変換効率、安定性、安全性の点から酸化チタンが特に好ましい。このような酸化チタンの例としては、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、無定形酸化チタン、メタチタン酸、オルソチタン酸などの種々の酸化チタン、含酸化チタン複合体などが挙げられ、これらの1種類又は2種類以上が適宜使用可能である。

多孔性半導体は、粒子状、膜状など種々の形態のものを用いることができるが、基板上に形成された膜状の多孔性半導体が好ましい。

膜状の多孔性半導体を形成する場合の好ましい基板としては、例えば、ガラス基板、プラスチック基板などが挙げられ、中でも透明性の高い基板（透明基板）が特に好ましい。

膜状の多孔性半導体を基板上に形成する方法としては、公知の種々の方法を使用することができる。

具体的には、（１）基板上に半導体粒子を含有する懸濁液を塗布し、乾燥・焼成する方法、（２）基板上に所望の原料ガスを用いたCVD法またはMOCVD法などにより半導体膜を成膜する方法、（３）原料固体を用いたPVD法、蒸着法、スパッタリング法またはゾルーゲル法などにより半導体膜を形成する方法、および（４）電気化学的酸化還元反応により形成する方法などが挙げられる。

多孔性半導体膜の膜厚は、特に限定されるものではないが、透過性、変換効率などの観点より、 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度が望ましい。また変換効率を向上させるためには、膜状の多孔性半導体に、後述する色素をより多く吸着させることが必要である。このために、膜状の多孔性半導体は比表面積が大きなものが望ましく、具体的には $10 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度が好ましい。

上述の粒子状の半導体としては、市販されているもののうち適当な平均粒径、例えば $1 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ 程度の平均粒径を有する単一または

化合物半導体の粒子などが使用可能である。また、この半導体粒子を懸濁させるために使用される溶媒の例としては、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのグライム系溶媒、イソプロピルアルコールなどのアルコール系、イソプロピルアルコール／トルエンなどの混合溶媒、水などが挙げられる。

上述の多孔性半導体の乾燥および焼成は、使用する基板や半導体粒子の種類により、温度、時間、雰囲気などを適宜調整して行う。一般的な例では、大気下または不活性ガス雰囲気下、50～800℃程度の範囲内で、10秒から12時間程度行う。この乾燥および焼成は、単一の温度で1回行ってもよく、または温度を変化させて2回以上行うこともできる。

電極として使用することができる透明導電膜は、特に限定されるものではないが、例えばITO（インジウム－錫酸化物）、 SnO_2 などの透明導電膜が好ましい。これら電極は真空蒸着等の方法で形成可能であり、膜厚等は適宜選択することができる。

多孔性半導体層上に光増感剤として機能する色素（以下、単に「色素」と記す。）を吸着させる方法としては、例えば基板上に形成された多孔性半導体層を、色素を溶解した溶液に浸漬する方法が挙げられる。

ここで使用することができる色素は、種々の可視光領域および赤外光領域に吸収を持つものであって、半導体層に強固に吸着させるために、色素分子中にカルボキシ基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ヒドロキシアルキル基、スルホン酸基、エステル基、メルカプト基、ホスホニル基などのインターロック基を有するものが好ましい。

インターロック基は、励起状態の色素と半導体の伝導帯との間の電子移動を容易にする電氣的結合を供給するものである。これらインターロック基を含有する色素としては、例えば、ルテニウムビピリジン系色素、

アゾ系色素、キノン系色素、キノンイミン系色素、キナクリドン系色素、スクアリリウム系色素、シアニン系色素、メロシアニン系色素、トリフェニルメタン系色素、キサンテン系色素、ポリフィリン系色素、フタロシアニン系色素、ベリレン系色素、インジゴ系色素、ナフタロシアニン系色素などが挙げられる。

色素を溶解するために用いる溶媒としては、エタノールなどのアルコール系、アセトンなどのケトン系、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、アセトニトリルなどの窒素化合物、クロロホルムなどのハロゲン化脂肪族炭化水素、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼンなどの芳香族炭化水素、酢酸エチルなどのエステル類などが挙げられる。

溶液中の色素濃度は、使用する色素および溶媒の種類は適宜調整することができ、吸着機能を向上させるためにはある程度高濃度である方が好ましい。例えば 5×10^{-5} モル／リットル以上の濃度が好ましい。

色素を溶解した溶液中に半導体を浸漬する際の、溶液および雰囲気の温度および圧力は特に限定されるものではなく、例としては室温程度かつ大気圧下が挙げられ、浸漬時間は、使用する色素、溶媒の種類、溶液の濃度などにより適宜調整することが好ましい。なお、吸着を効果的に行うには加熱下にて浸漬を行えばよい。

以下に本発明の実施例を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[実施例 1 - 1]

以下の方法で熔融塩を含有するゲル電解質を用いた色素増感型太陽電池を作成し、その変換効率を評価した。

図 2 (a) ~ (c) は作製手順を追った色素増感型太陽電池の断面図である。図 2 において、符号 1 は透明基板、符号 2 は透明導電膜、符号

3 は多孔性半導体層としての酸化チタン膜、符号 4 はセパレーター、符号 5 は白金膜、符号 6 は導電性基板、符号 7 はゲル電解質層をそれぞれ示す。

ガラスからなる透明基板 1 上に SnO_2 からなる透明導電膜 2 を真空蒸着により形成し、この透明導電膜 2 上に、以下の方法で酸化チタン膜 3 を形成した。

酸化チタン膜 3 を形成するための酸化チタン懸濁液は、市販の酸化チタン懸濁液（Solaronix 社製、商品名 Ti-Nanoxide D）を使用した。この酸化チタン懸濁液をドクターブレード法を用いて $10\text{ }\mu\text{m}$ 程度の膜厚、 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 程度の面積で、透明導電膜 2 側に塗布し、 80°C で 30 分間予備乾燥した後、 500°C で 40 分間空気中で焼成した。その結果、膜厚が $7\text{ }\mu\text{m}$ 程度の酸化チタン膜 3 が得られた。

次にルテニウム色素（小島化学株式会社製、商品名：ルテニウム錯体）を無水エタノールに濃度 4×10^{-4} モル／リットルで溶解させ、吸着用色素溶液を調製した。この吸着用色素溶液と、上記により得られた酸化チタン膜 3 と透明導電膜 2 とを具備した透明基板 1 とを容器に入れ、1 分間煮沸を行った後、10 分間放置することにより、酸化チタン膜 3 に色素を吸着させた。その後、無水エタノールで数回洗浄し、約 60°C で約 20 分間乾燥させた。

下記合成方法により合成した溶融塩 1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムアイオダイドと希釈溶媒アセトニトリル／プロピレンカーボネート = 2／8（容積比）とを重量比 9：1 で混合した溶液に、ヨウ素を添加して 0.1 M ヨウ素溶液とした。この溶液 128 g に、化合物 A として下記合成方法 1-1 により合成した化合物 13.2 g、化合物 B としてジエチルトルエンジアミン 1 g を溶解させ、モノマー溶液を調製した。

(溶融塩合成方法)

反応容器に、1-メチルイミダゾリウム 53 g、トルエン 500 ml、
n-ヘキシルアイオダイド 150 g を加え、窒素雰囲気下 100℃ で 3
時間攪拌し、200 g の 1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムアイ
オダイドを得た。

(合成方法 1-1)

反応容器中にポリテトラメチレングリコール（三菱化成工業株式会
社、商品名：PTMG 2000）100 重量部に対して、トリレンジイ
ソシアネート 18 重量部と触媒としてジブチルチンジラウレート 0.0
5 重量部を加え、80℃ で反応を行い、分子量 2350 の化合物を得た。

上記により得られたモノマー溶液を以下の手順で酸化チタン膜 3 に含
浸させた。

（1）真空容器内にシャーレなどの容器を設置し、その中に透明導電膜
2 を具備した透明基板 1 上の酸化チタン膜 3 を入れ、ロータリーポンプ
で約 10 分間真空引きする。（2）真空容器内を真空状態に保ちながら
モノマー溶液をシャーレ内に注入し、約 10 分間浸漬させ、酸化チタン
膜 3 中にモノマー溶液を十分にしみ込ませる。（3）図 2（c）に示す
ようにポリイミド製のセパレーター 4、白金膜 5 を具備した導電性基板
6 を設置し、治具にて固定する。その後、約 90℃ で 60 分間加熱する
ことにより熱重合させ、ゲル電解質層 7 を作製する。

上述した方法で作製したゲル電解質層 7 を含む色素増感型太陽電池は、
液体からなる電解質を含有する太陽電池と同等な変換効率を有している。
具体的には短絡電流が 12.9 [mA/cm²]、開放電圧が 0.75
[V]、フィルファクターが 0.64、変換効率が 6.2 [%]（測定
条件：AM-1.5）の性能を有する色素増感型太陽電池が得られた。

以下の実施例 1-2～1-16 では、化合物 A、化合物 B、溶融塩、

その他の塩、溶媒等を変えてゲル電解質層 7 を作製し、その他の工程および構成材料については実施例 1-1 と同様にして色素増感型太陽電池を作製し、その変換効率を測定した。結果を表 1 に示す。なお、本発明者らによって合成された化合物については、その合成方法についても示す。

[実施例 1-2]

溶融塩 1-ブチルピリジニウムテトラフルオロボレートと希釈溶媒アセトニトリル／エチレンカーボネート／プロピレンカーボネート = 2 / 2 / 6 (容積比) とを重量比 6 / 4 で混合した溶液に、ヨウ素及びヨウ化リチウムを添加してヨウ素濃度 0.05 M / ヨウ化リチウム濃度 0.1 M の溶液とした。この溶液 45.2 g に、化合物 A としてトリメチロールプロパン変性トリレンジイソシアネート (日本ポリウレタン工業 (株) 製、商品名: コロネート L) 1.3 g、化合物 B としてポリエーテルアミン (HUNTSMAN 社製、商品名: ジェファーミン T-5000、分子量 5000) 10 g を溶解させ、モノマー溶液を調製した。

[実施例 1-3]

溶融塩 1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムアイオダイド / 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート = 1 / 1 (重量比) にヨウ素を添加して 0.05 M ヨウ素溶液とした。この溶液 295 g に、化合物 A として下記合成方法 1-2 により合成した化合物 10.5 g、化合物 B としてポリエーテルアミン (HUNTSMAN 社製、商品名: ジェファーミン T-5000) 5 g を溶解させ、モノマー溶液を調製した。

(合成方法 1-2)

反応容器中に出発物質としてのグリセリン 92 g、触媒としての水酸化カリウム 30 g を仕込み、さらにエチレンオキサイド 5,950 g と

プロピレンオキサイド 3, 970 g を仕込み、130℃で10時間反応させた後、中和脱水処理を行って、分子量10,000のエチレンオキシド-プロピレンオキサイド共重合体を得た。得られた化合物100 g にトリレンジイソシアネート 5.3 g と触媒としてのジブチルチンジラウレート 0.05 g を加え、80℃で3時間反応を行い、分子量10,520の化合物を得た。

[実施例 1-4]

熔融塩 1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムアイオダイド / 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート = 1 / 1 (重量比) にヨウ素を添加して 0.05 M ヨウ素溶液とした。この溶液 100 g に化合物 A として上記合成方法 1-2 により合成した化合物 10.5 g を溶解させた溶液と、同じ 0.05 M ヨウ素溶液 195 g に化合物 B としてポリエーテルアミン (HUNTSMAN 社製、商品名: ジェファーマン T-5000) 5 g を溶解させた溶液とを混合して、均一なモノマー溶液を調製した。

[実施例 1-5]

熔融塩 1, 2-ジメチル-4-フルオロピラゾリウムテトラフルオロボレート / 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート = 1 / 1 (重量比) と希釈溶媒アセトニトリル / プロピレンカーボネート = 2 / 8 (容積比) とを重量比 6 / 4 で混合した溶液に、ヨウ素及びヨウ化リチウムを添加してヨウ素濃度 0.05 M / ヨウ化リチウム濃度 0.1 M の溶液とした。この溶液 326 g に、化合物 A としてトリレンジイソシアネート (分子量 174) 8.7 g、化合物 B としてポリエーテルアミン (HUNTSMAN 社製、商品名: ジェファーマン T-3000) 100 g を溶解させ、モノマー溶液を調製した。

[実施例 1-6]

熔融塩 3-ブチル-4-メチルチアゾリウムテトラフルオロボレートと希釈溶媒アセトニトリル／プロピレンカーボネート＝2／8（容積比）とを重量比 8：2 で混合した溶液に、ヨウ素及びヨウ化リチウムを添加し、ヨウ素濃度 0.05 M／ヨウ化リチウム濃度 0.1 M の溶液とした。この溶液 187 g に、化合物 A として下記合成方法 1-3 により合成した化合物 45.8 g、化合物 B としてジメチルチオトルエンジアミン（アルベマール・コーポレーション製、分子量 214.4）1 g を溶解させ、モノマー溶液を調製した。

（合成方法 1-3）

反応容器中に出発物質としてのジグリセリン 166 g、触媒としての水酸化カリウム 30 g を仕込み、さらにエチレンオキサイド 11,270 g とブチレンオキサイド 7,490 g を仕込み、130℃で10時間反応させた後、中和脱水処理を行って、分子量 18,920 の四官能性エチレンオキサイド-ブチレンオキサイド共重合体を得た。得られた化合物 100 g にトリレンジイソシアネート 3.7 g と触媒としてのジブチルチンジラウレート 0.05 g を加え、80℃で反応を行い、分子量 19,620 の化合物を得た。

〔実施例 1-7〕

熔融塩トリメチルプロピルアンモニウムビストリフルオロメタンスルホニルイミドと希釈溶媒アセトニトリル／プロピレンカーボネート／3-メチルオキサゾリジン-2-オン＝2／5／3（容積比）とを重量比 8／2 で混合した溶液に、ヨウ素及びヨウ化リチウムを添加し、ヨウ素濃度 0.05 M／ヨウ化リチウム濃度 0.1 M の溶液とした。この溶液 320 g に、化合物 A としてイソホロンジイソシアネート（分子量 222）6.7 g、化合物 B としてポリエーテルアミン（HUNTSMAN 社製、商品名：ジェファーマイン T-5000）100 g を溶解させ、モ

ノマー溶液を調製した。

[実施例 1-8]

熔融塩 1-エチルカルバゾリウムテトラフルオロボレートと希釈溶媒アセトニトリル／プロピレンカーボネート＝2／8（容積比）とを重量比 9：1 で混合した溶液に、ヨウ素及びヨウ化リチウムを添加し、ヨウ素濃度 0.05 M／ヨウ化リチウム濃度 0.1 M の溶液とした。この溶液 206 g に、化合物 A として下記合成方法 1-4 により合成した化合物 41.5 g、化合物 B としてポリエーテルアミン（HUNTSMAN 社製、商品名：ジェファーミン D-2000、分子量 2000）10 g を溶解させ、さらに触媒としてトリエチレンジアミン 0.03 g を加えてモノマー溶液を調製した

（合成方法 1-4）

反応容器中に出発物質としてのエチレングリコール 62 g、触媒としての水酸化カリウム 30 g を仕込み、エチレンオキサイド 6,340 g とプロピレンオキサイド 1,570 g を仕込み、130℃で10時間反応させた後、中和脱水処理を行って、分子量 7,960 の二官能性エチレンオキサイドープロピレンオキサイド共重合体を得た。得られた化合物 100 g にヘキサメチレンジイソシアネート 4.2 g、触媒としてのジブチルチンジラウレート 0.1 g を加え、希釈溶媒としてのメチルエチルケトン 100 g を加えて 80℃で反応を行い、反応後メチルエチルケトンを除去して、分子量 8,300 の化合物を得た。

[実施例 1-9]

熔融塩 1-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレートと希釈溶媒アセトニトリル／プロピレンカーボネート＝2／8（容積比）とを重量比 9／1 で混合した溶液に、ヨウ素及びヨウ化リチウムを添加し、ヨウ素濃度 0.03 M／ヨウ化リチウム濃度 0.1 M の溶液とした。この溶

液 2.4 g に、化合物 A として下記合成方法 1-5 により合成した化合物 2.5 g 及び上記合成方法 1-2 により合成した化合物 9.5 g、化合物 B としてポリエーテルアミン（HUNTSMAN 社製、商品名：ジェファーマイン D-230）1 g を溶解させ、モノマー溶液を調製した。

（合成方法 1-5）

反応容器中でポリエステルポリオール（東邦理化学株式会社製、商品名：ファントール PL-2010）53.4 g とトリレンジイソシアネート 34.8 g とを混合し、さらに、触媒としてジブチルチンジラウレート 0.05 g を加え、80℃で反応を行い、化合物を得た。

〔実施例 1-10〕

熔融塩 1-エチル-2-フェニルインドリウムテトラフルオロボレートと希釈溶媒アセトニトリル／プロピレンカーボネート＝2／8（容積比）とを重量比 85／15 で混合した溶液に、ヨウ素及びヨウ化リチウムを添加してヨウ素濃度 0.05 M／ヨウ化リチウム濃度 0.1 M の溶液とした。この溶液 13.6 g に、化合物 A として下記合成方法 1-6 により合成した化合物 1.7 g 及び上記合成方法 1-2 により合成した化合物 3.2 g、化合物 B としてポリエーテルアミン（HUNTSMAN 社製、商品名：ジェファーマイン D-400）1 g を溶解させ、さらに触媒として N-エチルモルホリン 0.01 g を加えてモノマー溶液を調製した。

（合成方法 1-6）

反応容器中でポリカプロラクトンジオール（ダイセル化学工業株式会社製、商品名：プラクセル L205AL）50 g とトリレンジイソシアネート 34.8 g とを混合し、さらに、触媒としてのジブチルチンジラウレート 0.05 g を加え、80℃で反応を行い、化合物を得た。

〔実施例 1-11〕

熔融塩 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムアイオダイド / 2-エチル-3-ペンチル-4-イソプロピルオキサゾリウムヘキサフルオロフォスフェート = 8 / 2 (重量比) にヨウ素を添加して 0.1 M ヨウ素溶液とした。この溶液 129 g に、化合物 A として下記合成方法 7 により合成した化合物 (分子量 848) 14 g 及び上記合成方法 1-2 により合成した化合物 1.1 g、化合物 B としてエチレンジアミン (製鉄化学工業 (株) 製、EDA 98、分子量 60.1) 0.5 g、ポリエーテルアミン (HUNTSMAN 社製、商品名: ジェファーミン T-3000) 16.7 g を溶解させ、モノマー溶液を調製した。

(合成方法 1-7)

反応容器中でポリカーボネートジオール (ダイセル化学工業株式会社製、商品名: プラクセル CD 205 PL) 50 g とトリレンジイソシアネート 34.8 g とを混合し、さらに、触媒としてジブチルチンジラウレート 0.05 g を加え、70℃で反応を行い、化合物を得た。

[実施例 1-12]

熔融塩 トリエチルスルホニウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド / 1-オクチル-3-メチルイミダゾリウムアイオダイド = 1 / 1 (重量比) と希釈溶媒 テトラヒドロフラン / ジエチルカーボネート / γ-ブチロラクトン = 3 / 5 / 2 (容積比) とを重量比 4 / 1 で混合した溶液にヨウ素を添加して 0.1 M ヨウ素溶液とした。この溶液 10.3 g に、化合物 A としてポリブタジエン TDI 付加物 (出光アトケム (株) 製) 15.8 g、化合物 B としてポリエーテルアミン (HUNTSMAN 社製、商品名: ジェファーミン T-3000) 10 g を溶解させ、モノマー溶液を調製した。

[実施例 1-13]

熔融塩 1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムアイオダイド と希釈

溶媒ジエチルカーボネート／エチレンカーボネート＝3／7（容積比）とを重量比4／1で混合した溶液にヨウ素を添加して0.1Mヨウ素溶液とした。この溶液60gに、化合物Aとして下記合成方法1－8により合成した化合物5g、化合物Bとしてポリエーテルアミン（HUNTSMAN社製、商品名：ジェファーミンD－2000）10gを溶解させ、モノマー溶液を調製した。

（合成方法1－8）

反応容器中でポリオレフィン系ポリオール（東亜合成株式会社製、商品名：カルボジオールD－1000）50gとトリレンジイソシアネート18gとをメチルエチルケトンに溶解し、さらに、触媒としてのジブチルチンジラウレート0.04gを加え、60℃で反応を行った後、メチルエチルケトンを除去し、化合物を得た。

〔実施例1－14〕

熔融塩テトラプロピルアンモニウムアイオダイド／トリメチルヘキシルアンモニウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド＝1／1（重量比）と、希釈溶媒アセトニトリル／プロピレンカーボネート＝2／8（容積比）とを重量比9／1で混合した溶液に、ヨウ素を添加して0.05Mヨウ素溶液とした。この溶液58gに、化合物Aとして上記合成方法1－2により合成した化合物9.1g、化合物Bとしてポリエーテルアミン（HUNTSMAN社製、商品名：ジェファーミンD－400）0.2g及びシリコーンアミン（チッソ（株）製、商品名：サイラプレーンFM－3311）0.8gを溶解させ、モノマー溶液を調製した。

〔実施例1－15〕

熔融塩1－メチルー3－ブチルイミダゾリウムアイオダイドにヨウ素を添加して0.1Mヨウ素溶液とした。この溶液31gに、化合物Aと

して下記合成方法 1-9 により合成した化合物 2. 5 g、化合物 B としてポリエーテルアミン (HUNTSMAN 社製、商品名: ジェファーマン D-2000) 1 g を溶解させ、さらに触媒として N, N-ジエチルシクロヘキシルアミン 0. 03 g を加えてモノマー溶液を調製した。

(合成方法 1-9)

ヘキサクロロシクロトリフオスファゼン 3, 480 g の開環重合によって得られるポリジクロロフオスファゼンと、分子量 200 のポリエチレングリコール 120 g のナトリウム塩とメトキシポリエチレングリコール 1080 g のナトリウム塩との縮合反応によって、分子量 13, 350 のポリフオスファゼンポリオールを得た。得られた化合物 100 g にトリレンジイソシアネート 0. 8 g、触媒としてのジブチルチンジラウレート 0. 1 g、希釈溶媒としてのメチルエチルケトン 100 g を加えて、80℃で反応を行い、反応後、メチルエチルケトンを除去して、分子量 13, 450 の化合物を得た。

[実施例 1-16]

熔融塩 1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムアイオダイド / 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート = 1 / 1 (重量比) にヨウ素を添加して 0. 1 M ヨウ素溶液とした。この溶液 388. 4 g に、化合物 A として下記合成方法 1-10 により合成した化合物 96. 1 g、化合物 B としてジエチルトルエンジアミン 1 g を溶解させ、さらに触媒としてトリエチレンジアミン 0. 1 g を加えてモノマー溶液を調製した。

(合成方法 1-10)

反応容器中に出発物質としてのソルビトール 182 g、触媒としての水酸化カリウム 30 g を仕込み、エチレンオキサイド 38, 720 g とプロピレンオキサイド 9, 860 g をさらに仕込み、130℃で 10 時

間反応させた後、中和脱水処理を行って、分子量48,560の六官能性エチレンオキサイドープロピレンオキサイド共重合体を得た。得られた化合物100gにトリレンジイソシアネート2.1g、触媒としてのジブチルチンジラウレート0.1g、希釈溶媒としてのメチルエチルケトン100gを加えて、80℃で反応を行い、反応後、メチルエチルケトン除去して、分子量49,620の化合物を得た。

[実施例1-17]

熔融塩1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレートと希釈溶媒ジエチルカーボネート／プロピレンカーボネート=3／7（容積比）とを重量比6／4で混合した溶液に、ヨウ素及びヨウ化リチウムを添加してヨウ素濃度0.05M／ヨウ化リチウム濃度0.1Mの溶液とした。この溶液56.5gに、下記合成方法1-11により得られた化合物14.2g、化合物Bとしてポリエーテルアミン（HUNTSMAN社製、商品名：ジェファーミンT-3000）10gを溶解させ、モノマー溶液を調製した。

（合成方法1-11）

反応容器中でポリイソブレンポリオール（出光アトケム株式会社製、商品名：Poly ip）250gとトリレンジイソシアネート35gをメチルエチルケトン500gに溶解し、さらに、触媒としてジブチルチンジラウレート0.05gを加えて60℃で反応を行った後、メチルエチルケトン除去し、化合物を得た。

[実施例1-18]

熔融塩N-メチル-N-プロピルピペリジニウムビストリフルオロメタンスルホニルイミドと希釈溶媒プロピレンカーボネート／3-メトキシプロピオニトリル=3／7（容積比）とを重量比85／15で混合した溶液に、ヨウ素、ヨウ化リチウム、4-tert-ブチルピリジンを添加し

てヨウ素濃度 0.05 M、ヨウ化リチウム濃度 0.1 M、4-*t*-ブチルピリジン濃度 0.2 M の溶液とした。実施例 1-4 の 0.05 M ヨウ素溶液に代えてこの溶液を用いた以外は実施例 1-4 と同様にしてモノマー溶液を調製した。

[実施例 1-19]

熔融塩 1-メチルピラゾニウムテトラフルオロボレートと希釈溶媒プロピレンカーボネート/3-メトキシプロピオニトリル=2/8 (容積比) とを重量比 85/15 で混合した溶液に、ヨウ素、ヨウ化リチウム、2-*n*-プロピルピリジンを添加して、ヨウ素濃度 0.04 M、ヨウ化リチウム濃度 0.1 M、2-*n*-プロピルピリジン濃度 0.3 M の溶液とした。実施例 1-4 の 0.05 M ヨウ素溶液に代えてこの溶液を用いた以外は実施例 1-4 と同様にしてモノマー溶液を調製した。

[実施例 1-20]

熔融塩ヘキシルメチルイミダゾリウムアイオダイド 300 g に 1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド 6 g を溶解させ、これにヨウ素と 4-*t*-ブチルピリジンを添加し、ヨウ素濃度 0.5 M、4-*t*-ブチルピリジン濃度 0.5 M の溶液とした。実施例 1-4 の 0.05 M ヨウ素溶液に代えてこの溶液を用いた以外は実施例 1-4 と同様にしてモノマー溶液を調製した。

[実施例 1-21]

熔融塩ブチルメチルイミダゾリウムアイオダイドにヨウ素と 4-*t*-ブチルピリジンを添加して、ヨウ素濃度 0.4 M、4-*t*-ブチルピリジン 0.2 M の溶液とした。実施例 1-4 の 0.05 M ヨウ素溶液に代えてこの溶液を用いた以外は実施例 1-4 と同様にしてモノマー溶液を調製した。

表 1

	变换效率 (%)
实施例 1 - 1	6 . 2
实施例 1 - 2	7 . 2
实施例 1 - 3	5 . 8
实施例 1 - 4	5 . 9
实施例 1 - 5	7 . 0
实施例 1 - 6	6 . 9
实施例 1 - 7	6 . 3
实施例 1 - 8	6 . 0
实施例 1 - 9	5 . 4
实施例 1 - 1 0	6 . 5
实施例 1 - 1 1	4 . 2
实施例 1 - 1 2	4 . 6
实施例 1 - 1 3	4 . 7
实施例 1 - 1 4	6 . 0
实施例 1 - 1 5	5 . 5
实施例 1 - 1 6	5 . 1
实施例 1 - 1 7	4 . 9
实施例 1 - 1 8	6 . 6
实施例 1 - 1 9	6 . 9
实施例 1 - 2 0	4 . 5
实施例 1 - 2 1	4 . 9

[実施例 2 - 1]

モノマー溶液として以下のものを使用した以外は、実施例 1 - 1 と同様にして色素増感型太陽電池を作成した。

熔融塩 1 - ヘキシル - 3 - メチルイミダゾリウムアイオダイドと希釈溶媒アセトニトリル／プロピレンカーボネート = 2 / 8 (容積比) とを重量比 9 : 1 で混合した溶液に、ヨウ素を添加して 0.1 M ヨウ素溶液とした。この溶液 111 g に、化合物 A として下記合成法方法 2 - 1 により合成した化合物 11.3 g、化合物 C としてポリエステルポリオール (東邦理化 (株) 製、商品名: ファントール) 1 g を溶解させ、さらに触媒として 1, 4 - ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタンのプロピレングリコール 30 重量% 溶液 0.02 g を加えてモノマー溶液を調製した。

(合成方法 2 - 1)

反応容器中に出発物質としてのグリセリン 92 g、触媒としての水酸化カリウム 30 g を仕込み、さらにエチレンオキシド 5,950 g とプロピレンオキシド 3,970 g を仕込み、130℃ で 10 時間反応させた後、中和脱水処理を行って、分子量 10,000 の三官能性エチレンオキシド - プロピレンオキシド共重合体を得た。得られた化合物 100 g にトリレンジイソシアネート 5.3 g と触媒としてのジブチルチンジラウレート 0.05 g を加え、80℃ で 3 時間反応を行い、分子量 10,520 の化合物を得た。

上記により得られたモノマー溶液を実施例 1 - 1 と同様にして酸化チタン膜 3 に含浸させ、ゲル電解質層 7 を作成した。

上述した方法で作製したゲル電解質層 7 を含む色素増感型太陽電池は、短絡電流が 12.5 [mA / cm²]、開放電圧が 0.73 [V]、フィルファクターが 0.65、変換効率が 5.9 [%] (測定条件: AM

ー 1. 5) の性能を有していた。

以下の実施例 2-2 ~ 2-15 では、化合物 A、化合物 C、熔融塩、その他の塩、溶媒等を変えてゲル電解質層 7 を作製し、その他の工程および構成材料については実施例 2-1 と同様にして色素増感型太陽電池を作製し、その変換効率を測定した。結果を表 2 に示す。

[実施例 2-2]

熔融塩 1-ブチルピリジニウムテトラフルオロボレートと希釈溶媒アセトニトリル/エチレンカーボネート/プロピレンカーボネート = 2/2/6 (容積比) とを重量比 6/4 で混合した溶液に、ヨウ素及びヨウ化リチウムを添加してヨウ素濃度 0.05 M/ヨウ化リチウム濃度 0.1 M の溶液とした。この溶液 42 g に、化合物 A としてトリレンジイソシアネート (分子量 174) 0.35 g、化合物 C として下記合成方法 2-2 により合成した化合物 5 g 及び下記合成方法 2-3 により合成した化合物 5 g を溶解させ、さらに触媒として 1, 4-ジアザビスクロ [2. 2. 2] オクタンのプロピレングリコール 30 重量% 溶液 0.01 g を加えてモノマー溶液を調製した。

(合成方法 2-2)

反応容器中でグリセリン 92 g を出発物質として、プロピレンオキサイド 1910 g の付加反応を行い、分子量 2,000 の三官能プロピレンオキサイド重合体を得た。

(合成方法 2-3)

反応容器中でエチレングリコール 62 g を出発物質として、エチレンオキサイド 6,960 g とプロピレンオキサイド 2,990 g の付加反応を行い、分子量 10,000 の二官能性エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体を得た。

[実施例 2-3]

熔融塩 1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムアイオダイド / 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート = 1 / 1 (重量比) にヨウ素を添加して 0.1 M ヨウ素溶液とした。この溶液 3.42 g に、化合物 A としてトリレンジイソシアネート 8 g、化合物 C として下記合成方法 2-4 により合成した化合物 9 g 及び下記合成方法 2-5 により合成した化合物 1 g を溶解させ、触媒として 1, 8-ジアザビスクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン 0.07 g を加えてモノマー溶液を調製した。

(合成方法 2-4)

反応容器中でエチレングリコール 62 重量部を出発物質として、エチレンオキサイド 138 重量部の付加反応を行い、分子量 200 のポリエチレングリコールを得た。

(合成方法 2-5)

反応容器中でビニルピロリドン 60 g および水 138 g を混合し、25 °C で 1 wt % 硫酸銅 0.003 g、28 wt % アンモニア水 0.3 g 及び 30 wt % 過酸化水素水 1.4 g を添加して重合を行い、これを脱水して、K 値 30 のポリビニルピロリドンを得た。

[実施例 2-4]

熔融塩 1, 2-ジメチル-4-フルオロピラゾリウムテトラフルオロボレート / 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート = 1 / 1 と希釈溶媒アセトニトリル / プロピレンカーボネート = 2 / 8 (容積比) とを重量比 6 / 4 で混合した溶液に、ヨウ素及びヨウ化リチウムを添加してヨウ素濃度 0.05 M / ヨウ化リチウム濃度 0.1 M の溶液とした。この溶液 30 g に、化合物 A としてイソホロンジイソシアネート (分子量 222) 0.03 g、化合物 C として下記合成方法 2-6 により合成した化合物 10 g を溶解させ、さらに触媒として N-

メチルモルホリン 0.01 g を加えて、モノマー溶液を調製した。

(合成方法 2-6)

ヘキサクロシクロトリフオスファゼン 250 重量部の開環重合によって得られるポリジクロロフオスファゼンと、分子量 230 のポリエチレングリコール 860 重量部のナトリウム塩との縮合重合によって、分子量 95,000 のポリフオスファゼンポリオールを得た。

[実施例 2-5]

熔融塩 3-ブチル-4-メチルチアゾリウムテトラフルオロボレートと希釈溶媒アセトニトリル/ジメチルスルホキシド/プロピレンカーボネート = 1/5/4 (容積比) とを重量比 55:45 で混合した溶液に、ヨウ素及びヨウ化リチウムを添加し、ヨウ素濃度 0.05 M/ヨウ化リチウム濃度 0.1 M の溶液とした。この溶液 48 g に、化合物 A としてトリレンジイソシアネート 2 g、化合物 C としてシリコーン (チッソ (株) 製、商品名: 変性シリコーンオイル FM-4411、分子量 1000) 10 g を溶解させ、さらに触媒としてジブチルチンジラウレート 0.01 g を加えてモノマー溶液を調製した。

[実施例 2-6]

熔融塩 トリメチルプロピルアンモニウムトリフルオロメタンスルホニルイミドと希釈溶媒アセトニトリル/3-メチルオキサゾリジン-2-オン = 9/1 (容積比) とを重量比 8/2 で混合した溶液に、ヨウ素及びヨウ化リチウムを添加し、ヨウ素濃度 0.05 M/ヨウ化リチウム濃度 0.1 M の溶液とした。この溶液 33 g に、化合物 A として下記合成方法 2-7 により得られた化合物 6 g、化合物 C としてポリエーテル変性ポリカーボネートジオール (ダイセル化学工業 (株) 製、商品名: プラセル CD-221、分子量 2000) 5 g を溶解させ、さらに触媒としてテトラメチルブタンジアミン 0.01 g を添加して、モノマー溶

液を調製した。

(合成方法 2-7)

反応容器中にポリテトラメチレングリコール（三菱化成工業株式会社製、商品名：PTMG2000）100重量部に対して、トリレンジイソシアネート18重量部と触媒としてのジブチルチンジラウレート0.05重量部を加え、80℃で反応を行い、分子量2,350の化合物を得た。

[実施例 2-7]

熔融塩 1-エチルカルバゾリウムテトラフルオロボレートと希釈溶媒 アセトニトリル/ジメチルスルホキシド/プロピレンカーボネート=1/5/4（容積比）とを重量比 6:4 で混合した溶液に、ヨウ素及びヨウ化リチウムを添加し、ヨウ素濃度 0.05 M/ヨウ化リチウム濃度 0.1 M の溶液とした。この溶液 606 g に、化合物 A としてイソホロンジイソシアネート 0.6 g、化合物 C としてポリカプロラク톤（ダイセル化学工業（株）製、商品名：プラクセル L230AL、分子量 3000）10 g を溶解させ、さらに触媒としてジブチルチンジラウレート 0.01 g を加えてモノマー溶液を調製した

[実施例 2-8]

熔融塩 1-メチルピロリジニウムテトラフルオロボレートと希釈溶媒 アセトニトリル/プロピレンカーボネート=2/8（容積比）とを重量比 9/1 で混合した溶液に、ヨウ素及びヨウ化リチウムを添加し、ヨウ素濃度 0.03 M/ヨウ化リチウム濃度 0.1 M の溶液とした。この溶液 709 g に、化合物 A として下記合成方法 2-8 により合成した化合物 36.8 g、化合物 C として上記合成方法 2-2 により合成した化合物 0.5 g を溶解させ、さらに触媒として 1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン 0.15 g を加えて、モノマー溶液を調製し

た。

(合成方法 2-8)

反応容器中でエチレングリコール 62 重量部を出発物質としてエチレンオキサイド 78, 000 重量部とプロピレンオキサイド 19, 600 重量部の付加反応を行い、分子量 97, 700 の二官能性エチレンオキサイドープロピレンオキサイド共重合体を得た。得られた化合物 100 重量部にヘキサメチレンジイソシアネート 0.4 重量部、触媒としてのジブチルチンジラウレート 0.1 重量部、希釈溶媒としてのメチルエチルケトン 100 重量部を加えて、80℃で反応を行い、反応後メチルエチルケトンを除去して分子量 98, 000 の化合物を得た。

[実施例 2-9]

熔融塩 1-エチル-2-フェニルインドリウムテトラフルオロボレートと希釈溶媒アセトニトリル／プロピレンカーボネート＝2／8（容積比）とを重量比 85／15 で混合した溶液に、ヨウ素及びヨウ化リチウムを添加してヨウ素濃度 0.05 M／ヨウ化リチウム濃度 0.1 M の溶液とした。この溶液 34 g に、化合物 A として下記合成方法 2-9 により合成した化合物 13.6 g、化合物 C として上記合成方法 2-4 により得られた化合物 0.3 g 及び下記合成方法 2-10 により得られた化合物 0.7 g を溶解させ、さらに触媒として 1, 4-ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタンのプロピレングリコール 30 重量% 溶液 0.01 g を加えてモノマー溶液を調製した。

(合成方法 2-9)

反応容器中に出発物質としてのエチレングリコール 62 g、触媒としての水酸化カリウム 30 g を仕込み、さらにエチレンオキサイド 6, 340 g とプロピレンオキサイド 1, 570 g とを仕込み、130℃で 10 時間反応させた後、中和脱水処理を行って分子量 7, 960 の二官能

性エチレンオキサイドープロピレンオキサイド共重合体を得た。得られた化合物 100 g にヘキサメチレンジイソシアネート 4.2 g、触媒としてのジブチルチンジラウレート 0.1 g、希釈溶媒としてのメチルエチルケトン 100 g を加えて 80℃ で反応を行い、反応後、メチルエチルケトン除去して、分子量 8,300 の化合物を得た。

(合成方法 2-10)

反応容器中に出発物質としてのグリセリン 92 g、触媒としての水酸化カリウム 24 g を仕込み、さらにエチレンオキサイド 6,340 g とプロピレンオキサイド 1,590 g とを仕込み、130℃ で 8 時間反応させた後、中和脱水処理を行って分子量 8,000 の三官能性エチレンオキサイドープロピレンオキサイド共重合体を得た。得られた化合物 100 g とクロロ酢酸メチルエステル 4.1 g とをアルカリ触媒下で 60℃ で反応させ、アルコラート化したのち、硫酸処理を行い、分子量 8,140 のカルボキシル基変性ポリエーテル 90 g を得た。

[実施例 2-10]

溶融塩 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムアイオダイド / 2-エチル-3-ペンチル-4-イソプロピルオキサゾリウムヘキサフルオロフォスフェート = 8 / 2 (重量比) にヨウ素を添加して 0.1 M ヨウ素溶液とした。この溶液 46 g に、化合物 A として下記合成方法 2-11 により合成した化合物 (分子量 882) 1.6 g、化合物 C として下記合成方法 2-12 により合成された化合物 10 g を溶解させ、さらに触媒として 1,8-ジアザビシクロ [5.4.0] -7-ウンデセン 0.01 g を加えて、モノマー溶液を調製した。

(合成方法 2-11)

反応容器中でポリエステルポリオール (東邦理化学株式会社製、商品名: ファントール PL-2010) 53.4 g とトリレンジイソシアネー

ト 3 4 . 8 g とを混合し、触媒としてのジブチルチンジラウレート 0 . 0 5 g を加えて 8 0 °C で反応を行い、化合物を得た。

(合成方法 2 - 1 2)

反応容器中に出発物質としてのジエチレングリコール 1 0 6 g 、触媒としての水酸化カリウム 2 4 g を仕込み、さらにエチレンオキサイド 2 , 9 4 0 g とプロピレンオキサイド 1 , 9 8 0 g とを仕込み、1 3 0 °C で 8 時間反応させた後、中和脱水処理を行って、分子量 4 , 9 8 0 の二官能性エチレンオキサイドープロピレンオキサイド共重合体を得た。得られた化合物 1 0 0 g とクロロ酢酸メチルエステル 4 . 5 g とをアルカリ触媒下で 6 0 °C で反応させ、アルコール化したのち、硫酸処理を行い、分子量 5 , 0 0 0 のカルボキシル基変性ポリエーテル 9 0 g を得た。

[実施例 2 - 1 1]

熔融塩トリエチルスルホニウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド / 1 - ヘキシル - 3 - メチルイミダゾリウムアイオダイド = 1 / 1 (重量比) にヨウ素を添加して 0 . 1 M ヨウ素溶液とした。この溶液 4 8 g に、化合物 A として上記合成方法 2 - 1 1 により合成された化合物 2 g 、化合物 C としてカルボキシル基変性ポリシロキサン (信越化学工業 (株) 製、商品名 : X - 2 2 - 1 6 2 C 、分子量 4 6 0 0) 1 0 g を溶解させ、さらに触媒として 1 , 8 - ジアザビシクロ [5 . 4 . 0] - 7 - ウンデセン 0 . 0 1 g を加えて、モノマー溶液を調製した。

[実施例 2 - 1 2]

熔融塩 1 - ヘキシル - 3 - メチルイミダゾリウムアイオダイドと希釈溶媒アセトニトリル / プロピレンカーボネート = 2 / 8 (容積比) とを重量比 7 / 3 で混合した溶液にヨウ素を添加して 0 . 0 5 M ヨウ素溶液とした。この溶液 4 3 g に、化合物 A として下記合成方法 2 - 1 3 により合成した化合物 1 0 g 、化合物 C としてポリエステルポリオール (東

邦理化（株）製、商品名：ファントール P L - 1 8 0） 6 . 2 g 及び上記合成方法 2 により合成した化合物 2 g を溶解させ、さらに触媒として 1 , 8 - ジアザビシクロ [5 . 4 . 0] - 7 - ウンデセン 0 . 0 1 g を加えて、モノマー溶液を調製した。

（合成方法 2 - 1 3）

反応容器中でポリカプロラクトンジオール（ダイセル化学工業株式会社製、商品名：プラクセル L 2 0 5 A L） 5 0 g とトリレンジイソシアネート 3 4 . 8 g とを混合し、さらに、触媒としてのジブチルチンジラウレート 0 . 0 5 g を加え、8 0 °C で反応を行い、化合物を得た。

〔実施例 2 - 1 3〕

熔融塩テトラプロピルアンモニウムアイオダイド／トリメチルヘキシルアンモニウムビストリフルオロスルホニルイミド = 1 / 1 と、希釈溶媒アセトニトリル／プロピレンカーボネート = 2 / 8 （容積比）とを重量比 9 / 1 で混合した溶液に、ヨウ素を添加して 0 . 0 5 M ヨウ素溶液とした。この溶液 5 4 g に、化合物 A として下記合成方法 2 - 1 4 により合成した化合物（分子量 8 4 8） 1 0 g、化合物 C としてポリエステルポリオール（東邦理化（株）製、商品名：ファントール P L - 1 8 0） 6 . 2 g 及び上記合成方法 2 - 2 により合成した化合物 2 g を溶解させ、さらに触媒として 1 , 8 - ジアザビシクロ [5 . 4 . 0] - 7 - ウンデセン 0 . 0 1 g を加えて、モノマー溶液を調製した。

（合成方法 2 - 1 4）

反応容器中でポリカーボネートジオール（ダイセル化学工業株式会社製、商品名：プラクセル C D 2 0 5 P L） 5 0 g とトリレンジイソシアネート 3 4 . 8 g とを混合し、さらに、触媒としてジブチルチンジラウレート 0 . 0 5 g を加え、7 0 °C で反応を行い、化合物を得た。

〔実施例 2 - 1 4〕

熔融塩 1－ブチル－3－メチルイミダゾリウムアイオダイドと希釈溶媒アセトニトリル／ジメチルスルホキシド／プロピレンカーボネート＝1／5／4（容積比）とを重量比 7：3 で混合した溶液に、ヨウ素を添加して 0.05 Mヨウ素溶液とした。この溶液 126 g に、化合物 A として下記合成方法 2－15 により合成した化合物 13.5 g、化合物 C として上記合成方法 2－4 により合成された化合物 0.5 g を溶解し、さらに触媒としてジブチルチンジラウレート 0.03 g を加えてモノマー溶液を調製した。

（合成方法 2－15）

ヘキサクロロシクロトリフオスファゼン 3,480 g の開環重合によって得られるポリジクロロフオスファゼンと、分子量 200 のポリエチレングリコール 120 g のナトリウム塩とメトキシポリエチレングリコール 1080 g のナトリウム塩との縮合反応によって、分子量 13,350 のポリフオスファゼンポリオールを得た。得られた化合物 100 g にトリレンジイソシアネート 0.8 g、触媒としてのジブチルチンジラウレート 0.1 g、希釈溶媒としてのメチルエチルケトン 100 g を加えて、80℃で反応を行い、反応後、メチルエチルケトンを除去して、分子量 13,450 の化合物を得た。

〔実施例 2－15〕

熔融塩 1－ヘキシル－3－メチルイミダゾリウムアイオダイド／1－ブチル－3－メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート＝1／1（重量比）にヨウ素を添加して 0.1 Mヨウ素溶液とした。この溶液 90 g に、化合物 A としてトリメチロールプロパン変性トリレンジイソシアネート（日本ポリウレタン工業（株）製、商品名：コロネート L）8 g、化合物 C として上記合成方法 2－4 により合成された化合物 2 g を溶解させ、さらに触媒として 1,8－ジアザビシクロ〔5.4.0〕－

7-ウンデセン 0.02 g を加えてモノマー溶液を調製した。

[実施例 2-16]

熔融塩 N-メチル-N-プロピルピペリジニウムビストリフルオロメタンスルホニルイミドと希釈溶媒プロピオンカーボネート/3-メトキシプロピオニトリル=4/6 (容積比) とを重量比 85/15 で混合した溶液に、ヨウ素、ヨウ化リチウム、2-n-プロピルピリジンを添加してヨウ素濃度 0.05 M、ヨウ化リチウム濃度 0.1 M、2-n-プロピルピリジン濃度 0.2 M の溶液とした。実施例 2-9 のヨウ素濃度 0.05 M/ヨウ化リチウム濃度 0.1 M の溶液に代えてこの溶液を用い、また触媒としてチタンオクチレングリコレート 67 重量% のブタノール溶液 0.01 g を用いた以外は実施例 2-9 と同様にしてモノマー溶液を調製した。

[実施例 2-17]

熔融塩 3-メチルピラゾリウムテトラフルオロボレートと希釈溶媒プロピレンカーボネート/3-メトキシプロピオニトリル=2/8 (容積比) とを重量比 80/20 で混合した溶液に、ヨウ素、ヨウ化リチウム、4-t-ブチルピリジンを添加して、ヨウ素濃度 0.05 M、ヨウ化リチウム濃度 0.1 M、4-t-ブチルピリジン濃度 0.5 M の溶液とした。実施例 2-9 のヨウ素濃度 0.05 M/ヨウ化リチウム濃度 0.1 M の溶液に代えてこの溶液を用いた以外は実施例 2-9 と同様にしてモノマー溶液を調製した。

[実施例 2-18]

熔融塩ヘキシルメチルイミダゾリウムアイオダイドにヨウ素と 4-t-ブチルピリジンとジメチルプロピルイミダゾリウムアイオダイドを添加して、ヨウ素濃度 0.5 M、4-t-ブチルピリジン濃度 0.2 M、1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド濃度 0.

3 Mの溶液とした。実施例 2－9 のヨウ素濃度 0.05 M／ヨウ化リチウム濃度 0.1 Mの溶液に代えてこの溶液を用いた以外は実施例 2－9 と同様にしてモノマー溶液を調製した。

[実施例 2－19]

熔融塩ブチルメチルイミダゾリウムアイオダイドにヨウ素と 4－tert－ブチルピリジンを添加して、ヨウ素濃度 0.4 M、4－tert－ブチルピリジン濃度 0.3 Mの溶液とした。実施例 2－9 のヨウ素濃度 0.05 M／ヨウ化リチウム濃度 0.1 Mの溶液に代えてこの溶液を用いた以外は実施例 2－9 と同様にしてモノマー溶液を調製した。

表 2

	变换效率 (%)
实施例 2 - 1	5 . 9
实施例 2 - 2	7 . 1
实施例 2 - 3	4 . 9
实施例 2 - 4	6 . 9
实施例 2 - 5	6 . 2
实施例 2 - 6	7 . 0
实施例 2 - 7	6 . 8
实施例 2 - 8	5 . 8
实施例 2 - 9	5 . 3
实施例 2 - 1 0	4 . 2
实施例 2 - 1 1	4 . 4
实施例 2 - 1 2	6 . 4
实施例 2 - 1 3	5 . 1
实施例 2 - 1 4	7 . 2
实施例 2 - 1 5	4 . 7
实施例 2 - 1 6	5 . 6
实施例 2 - 1 7	5 . 9
实施例 2 - 1 8	4 . 6
实施例 2 - 1 9	4 . 8

産業上の利用可能性

本発明の色素増感型太陽電池においては、酸化還元性の電解質が三次元ネットワーク構造に保持されるため、従来の湿式型色素増感型太陽電池の問題点である電解液の漏洩が改善され、これにより安全性と性能の長期安定性も向上する。また、製造作業工程を簡略化することができ、電解質組成の制御も容易となる。特に、揮発性のある有機溶媒ではなく、揮発性のない熔融塩を用いているため、有機溶媒だけを用いている場合よりも揮発性がかなり抑制され、長期安定性はより向上する。

請 求 の 範 囲

1. 透明基板と、この透明基板の表面に形成された透明導電膜と、この透明導電膜と相対向する位置に設けられた導電性基板とを有し、前記透明導電膜と導電性基板との間に、色素を吸着した多孔性半導体層と電解質とを有する色素増感型太陽電池であって、

前記電解質が、少なくとも一種類のイソシアネート基を有する化合物 A と、少なくとも一種類のアミノ基を有する化合物 B とを架橋してなる網目構造体に、熔融塩を含むことを特徴とする、色素増感型太陽電池。

2. 前記電解質を構成する化合物 A 及び化合物 B のうちの少なくとも一種類が分子量 500 ～ 100,000 の高分子構造を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の色素増感型太陽電池。

3. 前記化合物 A 及び化合物 B の高分子構造の一部又は全部が、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリシロキサン、ポリオレフィン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリカーボネート、及びポリフォスファゼンからなる群から選択された一種類又は二種類以上であることを特徴とする、請求項 2 に記載の色素増感型太陽電池。

4. 透明基板と、この透明基板の表面に形成された透明導電膜と、この透明導電膜と相対向する位置に設けられた導電性基板とを有し、前記透明導電膜と導電性基板との間に、色素を吸着した多孔性半導体層と電解質とを有する色素増感型太陽電池であって、

前記電解質が、少なくとも一種類のイソシアネート基を有する化合物 A と、少なくとも一種類のカルボキシル基及び／又はヒドロキシル基を有する化合物 C とを架橋してなる網目構造体に、熔融塩を含み、

前記電解質を構成する化合物 A 及び化合物 C のうちの少なくとも一種類が分子量 500 ～ 100,000 の高分子構造を有し、その高分子構

造の一部又は全体がポリエーテル、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリシロキサン、ポリビニルピロリドン、ポリカーボネート、及びポリフォスファゼンからなる群から選択された一種類又は二種類以上であることを特徴とする、色素増感型太陽電池。

5. 前記溶融塩が室温より低い融点を有する塩及び／又は室温で液体状態を有する塩であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載の色素増感型太陽電池。

6. 前記溶融塩が酸化還元対の生成に関与することを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載の色素増感型太陽電池。

7. 前記溶融塩が、4級窒素及び／又は3級硫黄を含むカチオン構造を有することを特徴とする、請求項1～6のいずれか1項に記載の色素増感型太陽電池。

8. 前記溶融塩が、アンモニウム、スルホニウム、複素環式化合物及びその誘導体からなる群から選択された一種類又は二種類以上をカチオンとして有することを特徴とする、請求項7に記載の色素増感型太陽電池。

9. 前記複素環式化合物がピリジニウム、イミダゾリウム、ピペリジニウム、及びピラゾリウムであることを特徴とする、請求項8に記載の色素増感型太陽電池。

10. 前記溶融塩が、アニオンとしてヨウ化物イオンを有することを特徴とする、請求項1～9のいずれか1項に記載の色素増感型太陽電池。

Fig. 1

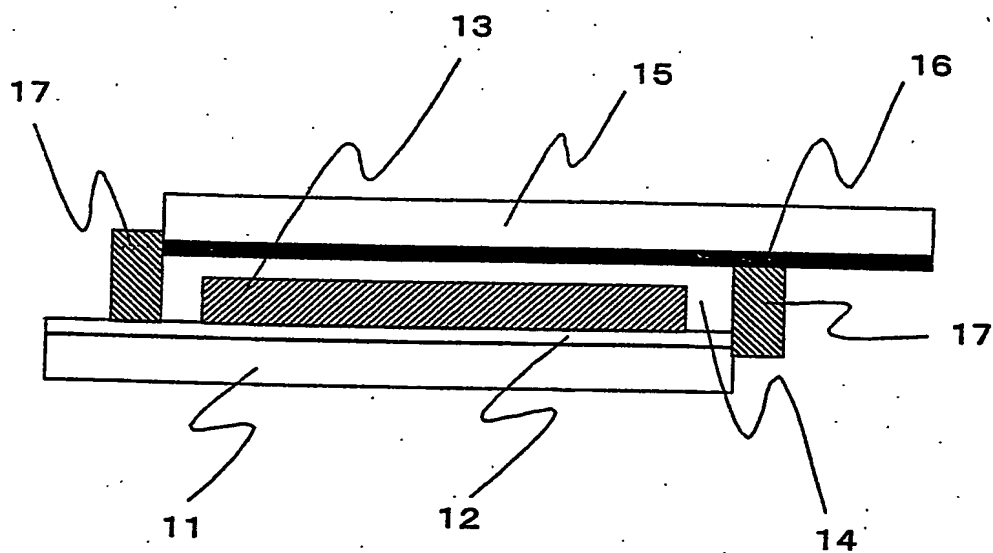
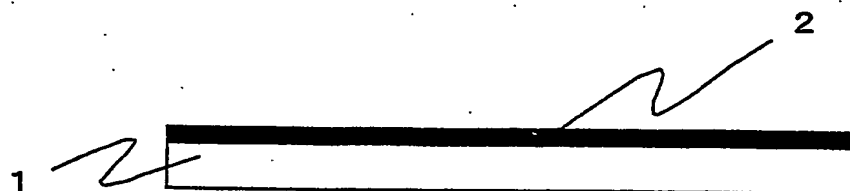
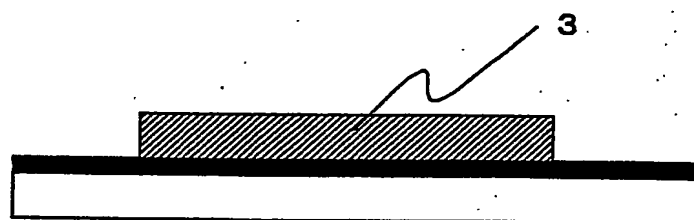


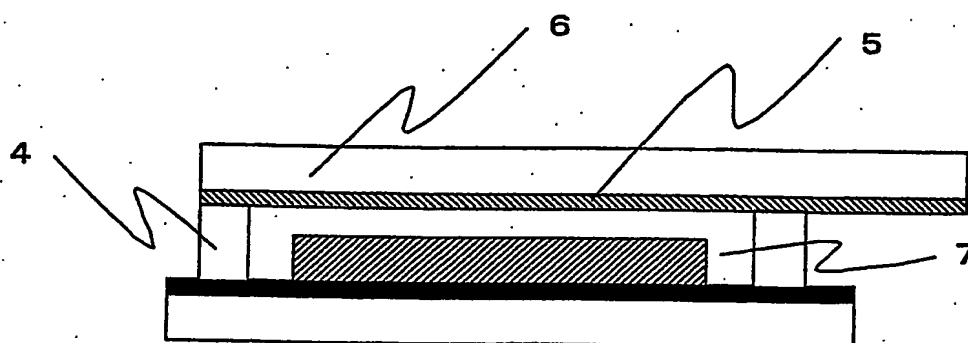
Fig. 2



(a)



(b)



(c)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12115

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M14/00, H01L31/04, H01B1/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M14/00, H01L31/04, H01B1/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-261310 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 13 September, 2002 (13.09.02), Claims 1 to 9; Par. Nos. [0056] to [0080] (Family: none)	1-10
X	JP 2002-241733 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 28 August, 2002 (28.08.02), Claims 1 to 9; Par. Nos. [0026] to [0051] (Family: none)	1-10
X	EP 1134759 A2 (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 19 September, 2001 (19.09.01), Claims 1 to 17; Par. Nos. [0016] to [0063] & JP 2001-266962 A	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
27 November, 2003 (27.11.03)

Date of mailing of the international search report
09 December, 2003 (09.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12115

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1075005 A2 (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 07 February, 2001 (07.02.01), Claims 1 to 22; Par. Nos. [0015] to [0066] & JP 2001-256828 A & US 6376765 B1	1-10
X	EP 1089305 A2 (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 04 April, 2001 (04.04.01), Claims 1 to 18; Par. Nos. [0016] to [0074] & JP 2001-167630 A	1-10
X	JP 2000-228234 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 15 August, 2000 (15.08.00), Claims 1 to 11; Par. Nos. [0081] to [0107] (Family: none)	1-10
P,X	JP 2002-298935 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 11 October, 2002 (11.10.02), Claims 1 to 4; Par. Nos. [0016] to [0032] (Family: none)	1-10
P,X	JP 2003-17148 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 17 January, 2003 (17.01.03), Claims 1 to 13; Par. Nos. [0011] to [0049] (Family: none)	1-10
A	Dai 50 Kai Kobunshi Toronkai; Polymer Preprints, Japan, The Society of Polymer Science, Japan, Vol.50, No.13(2001), 28 August, 2001 (28.08.01), pages 3464 to 3465, 'Yo-Kabutsu Joon Yoyuen no Bussei to Shikiso Zokan Taiyo Denchi Tokusei no Soku'	1-10
A	CHEMICAL COMMUNICATIONS, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, 2002, No.4, pages 374 to 375, 21 February, 2002 (21.02.02), "Quasi-solid- state dye-sensitized solar cells using room temperature molten salts and a low molecular weight gelator"	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷. H01M 14/00, H01L 31/04, H01B 1/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷. H01M 14/00, H01L 31/04, H01B 1/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-261310 A, (富士写真フイルム株式会社), 2002. 09. 13 請求項1-9、段落0056-0080 (ファミリーなし)	1-10
X	JP 2002-241733 A, (富士写真フイルム株式会社), 2002. 08. 28 請求項1-9、段落0026-0051 (ファミリーなし)	1-10
X	EP 1134759 A2, (富士写真フイルム株式会社), 2001. 09. 19 請求項1-17、段落0016-0063 & JP 2001-266962 A	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 11. 03

国際調査報告の発送日

09.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植 前 充 司

4X

9445

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 1075005 A2, (富士写真フイルム株式会社), 2001. 02. 07 請求項1-22、段落0015-0066 & JP 2001-256828 A & US 6376765 B1	1-10
X	EP 1089305 A2, (富士写真フイルム株式会社), 2001. 04. 04 請求項1-18、段落0016-0074 & JP 2001-167630 A	1-10
X	JP 2000-228234 A, (富士写真フイルム株式会社), 2000. 08. 15 請求項1-11、段落0081-0107 (ファミリーなし)	1-10
P, X	JP 2002-298935 A, (富士ゼロックス株式会社), 2002. 10. 11 請求項1-4、段落0016-0032 (ファミリーなし)	1-10
P, X	JP 2003-17148 A, (富士写真フイルム株式会社), 2003. 01. 17 請求項1-13、段落0011-0049 (ファミリーなし)	1-10
A	第50回高分子討論会 高分子学会予稿集、社団法人 高分子学会、vol. 50, No. 13 (2001), 2001. 08. 28, p. 3464-3465, 「ヨウ化物 常温溶融塩の物性と色素増感太陽電池特性の相関」	1-10
A	CHEMICAL COMMUNICATIONS, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, 2002. No. 4 p. 374-375, 2002. 02. 21, "Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells using room temperature molten salts and a low molecular weight gelator"	1-10